

## 低コストかつ低環境負荷な $\pi$ 共役高分子の合成

チオフェン類の C-H 結合直接官能基化を利用した重縮合反応

(筑波大院数理物質 TIMS) ○桑原純平・藤波洋平・盧葦・神原貴樹

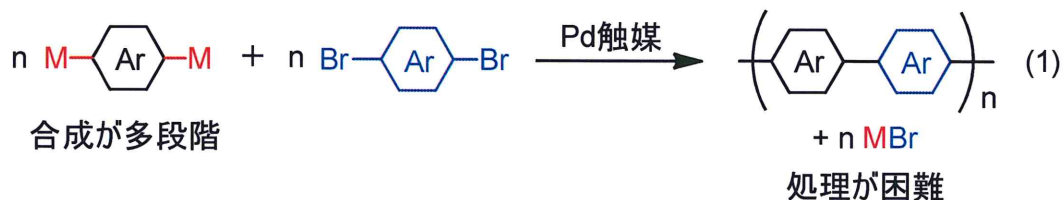
[3F10R]

(Tel: 029-853-5109)

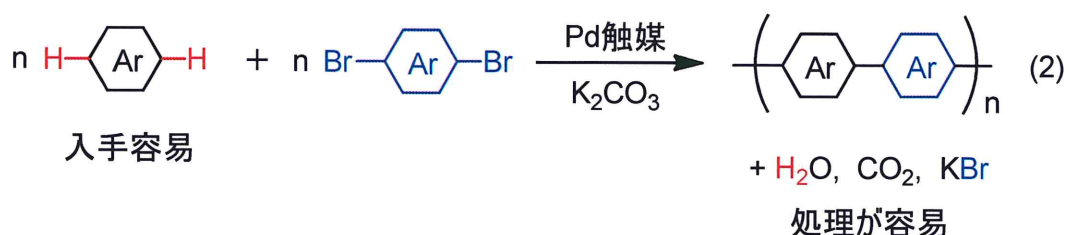
筑波大学 学際物質科学研究センターの桑原純平助教、神原貴樹教授らのグループでは、有機 EL や有機薄膜太陽電池用の材料となる  $\pi$  共役高分子の高効率な合成方法を開発した。従来の方法に比べて、反応工程の短縮や副生成物の低減が達成されたことから、低コストかつ低環境負荷な材料合成が可能となった。これらの成果は、有機 EL や有機薄膜太陽電池用の低価格での実用化へとつながることが期待される。

$\pi$  共役高分子はベンゼンに代表されるような芳香族化合物が連結された高分子であり、半導体としての性質を示す。さらに、無機物にはない柔軟性や加工性の高さという特長を持つために新しいエレクトロニクス材料として期待されている。特に近年では、自然エネルギー利用の要請の高まりを受けて、 $\pi$  共役高分子を材料とした有機薄膜太陽電池に注目が集まっている。有機薄膜太陽電池等が広く実用化されるためには、材料となる  $\pi$  共役系高分子を安価かつ高品質に合成する手法が必要となる。そのためには、反応工程や反応時間を短縮することに加えて、分離や処理にコストのかかる副生成物を出さない反応が望まれる。これまで、多くの  $\pi$  共役高分子はクロスカップリング反応によって合成されてきた (式 1)。この手法は、非常に高い効率と広い適応範囲を有する一方で、反応剤に金属 (M) を導入する必要があるため合成が多段階になる点や、副生成物に金属が含まれるため除去が困難であるという改善点を有していた。これに対して当グループでは、日本を中心に開発されてきた次世代のカップリング反応を基に反応を設計し、入手容易な反応剤が利用できる上に処理が容易な副生成物しか出さない  $\pi$  共役高分子の合成法を開発した (式 2)。

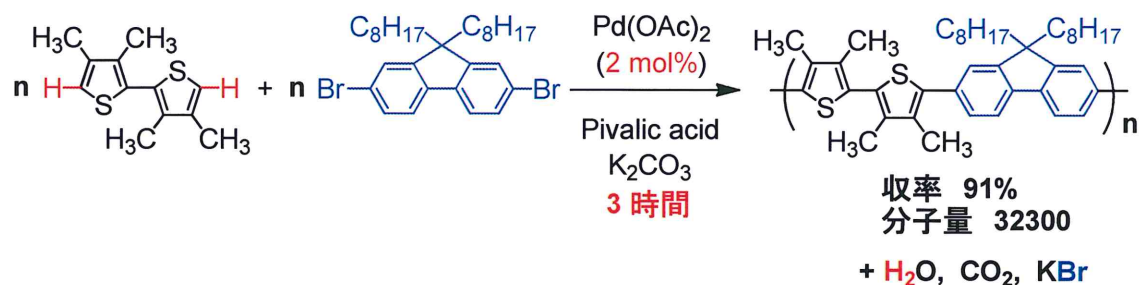
### 従来クロスカップリングを利用した合成法



### 新しいカップリング反応を利用した合成法



具体的な合成例を以下に示す。従来法では炭素と金属の結合が反応点であったのに対して、本手法では炭素と水素の結合が反応点となる点に特徴がある。反応性の低い炭素と水素の結合を利用するため、触媒系の探索が最も重要な課題であった。また、炭素と水素の結合は分子の中に数多くあるため、想定した箇所のみが反応点となる工夫が必要であった。



この重合反応は、前述した 1. 反応剤に金属を有さない、2. 副生成物の処理が容易、という特徴に加えて以下の点で独自性と優位性を有する。

- ・ 高価な Pd 触媒の使用量を通常の 40%に低減した
- ・ 通常必須であるリン化合物の添加が必要ない
- ・ 24 時間以上必要であった反応時間を 3 時間にまで短縮した

炭素と水素の結合を反応点とする新しいカップリング反応を重合反応へと展開することで、経済性に優れた高分子合成を可能にした。副生成物が H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub>, KBr であることは、処理が容易という廃棄におけるコスト面での優位性に加えて、高分子からの分離が容易になる効果もある。これは、高分子が有機物であるのに対して、上記の副生成物が無機物であり洗浄が効率的に行えるためである。このことは、 $\pi$  共役系高分子の高純度化を可能にするため、高い純度が要求される有機電子デバイス材料の合成法として適している。以上のように、本手法は安価かつ高品質な材料合成が可能であるため、 $\pi$  共役系高分子の実用化に寄与できる基礎技術と考えられる。

現在、反応点の選択性向上や触媒量のさらなる低減など、重合反応のさらなる高度化を行っている。さらに、有機 EL、有機薄膜太陽電池用材料の合成に本手法を応用し、独自の手法で価値ある材料を造る研究へと展開している。

本研究は、独立行政法人新エネルギー・産業技術総合開発機構（NEDO）の平成 23 年度先導的産業技術創出事業（若手グラント）の支援を受けて行われた。

#### <適応分野>

有機 EL、有機薄膜太陽電池、有機電界トランジスタ、帯電防止材料、有機光伝導体、タッチパネル、有機導体、フレキシブル電極